



Process for the preparation of methoxyacetaldehyde dialkyl acetals

Patent number: EP0283807
Publication date: 1988-09-28
Inventor: DEGNER DIETER DR; STECKHAN EBERHARD PROF DR
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C25B3/02; C07C43/315; C07C87/60
- european: C25B3/02
Application number: EP19880103423 19880305
Priority number(s): DE19873708337 19870314

Also published as:

 DE3708337 (A1)
 EP0283807 (B1)

Cited documents:

 EP0152801
 DE3000243
 US4612092

Report a data error here

Abstract of EP0283807

Process for the preparation of methoxyacetaldehyde dialkyl acetals by electrooxidation of 1-methoxy-2-alkoxyethane in the presence of alkanols and certain triarylamine compounds.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 283 807
A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: 88103423.5

⑳

Int. Cl. 4: **C25B 3/02**, //C07C43/315,
C07C87/60

㉑

Anmeldetag: 05.03.88

㉓

Priorität: 14.03.87 DE 3708337

㉔

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.88 Patentblatt 88/39

㉕

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

㉖

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

㉗

Erfinder: **Degner, Dieter, Dr.**
Kurpfalzstrasse 8
D-6701 Dannstadt-Schauernheim(DE)
Erfinder: **Steckhan, Eberhard, Prof.Dr.**
Jungholzweg 26
D-5309 Meckenheim(DE)

㉙

Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen.

㉚

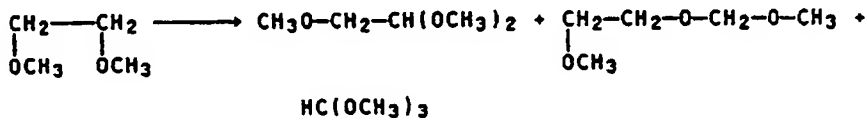
Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen durch Elektrooxidation von 1-Methoxy-2-alkoxyethan in Gegenwart von Alkanolen und bestimmter Triarylamineverbindungen.

EP 0 283 807 A1

Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen.

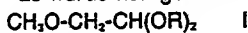
Die Erfindung betrifft ein neues elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen.

Die Elektrooxidation von 1,2-Dimethoxyethan ist z.B. aus der DE-OS 30 00 243 bekannt. Bei diesem Verfahren entstehen entsprechend nachfolgendem Reaktionsschema eine Reihe von Nebenprodukten

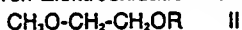


Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, das es ermöglicht, Methoxiacetaldehyddialkylacetale mit größerer Selektivität herzustellen.

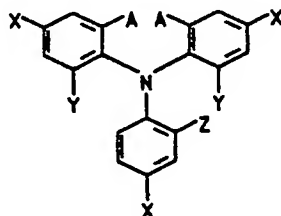
Es wurde nun gefunden, daß man Methoxiacetaldehyddialkylacetale der allgemeinen Formel



durch Elektrooxidation von Verbindungen der Formel



in Gegenwart eines Alkanols der Formel ROH, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, mit erheblich höherer Selektivität erhält, wenn man die Elektrooxidation in Gegenwart einer Triarylaminverbindung der Formel



III.

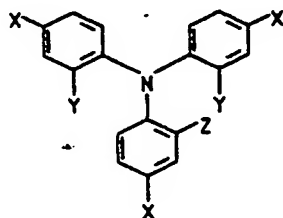
in der beide A entweder Wasserstoffatome oder zusammen eine Einfachbindung, X ein Halogenatom oder einen H₂COC-, NO₂- oder NC-Rest, Y ein Wasserstoffatom, einen NO₂- oder CH₂COC-Rest oder ein Halogenatom und Z ein Wasserstoffatom, einen NO₂-Rest oder ein Halogenatom bedeuten, durchführt.

Es ist zwar aus der US-PS 4 612 092 bekannt, daß man Alkylbenzole, wie Toluol oder p-Xylol, in Gegenwart von Alkanolen und Triarylaminen der Formel III zu Benzoesäureestern elektrolysieren kann. Demgegenüber ist das vorteilhafte Ergebnis des Verfahrens dieser Erfindung aber überraschend, weil hier die Acetale in hohen Selektivitäten entstehen und nicht zu den entsprechenden Estern weiter oxidiert werden.

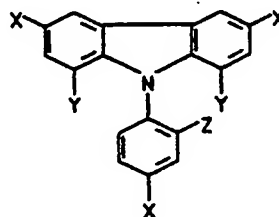
In der Ausgangsverbindung II steht R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R ist z.B. einer der Reste: -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, oder -C₄H₉. Bevorzugtes Ausgangsmaterial ist 1,2-Dimethoxyethan.

Als Alkanole der Formel ROH kommen z.B. Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol und vorzugsweise Methanol in Betracht.

Triarylaminverbindungen der Formel III sind Verbindungen folgender Struktur



oder



Sie enthalten als Halogenatome z.B. F-, Cl- oder Br-Atome. Verbindungen der Formel III sind z.B. Tris-(4-bromphenyl)-amin, Bis-(4-bromphenyl)-(2,4-dibromphenyl)-amin, Bis-(2,4-dibromphenyl)-4-bromphenylamin, Tris-(2,4-dibromphenyl)-amin, Tris-(4-chlorphenyl)-amin, Bis-(4-chlorphenyl)-(2,4-dichlorphenyl)-amin, Bis-(2,4-dichlorphenyl)-(4-chlorphenyl)-amin und Tris-(2,4-dichlorphenyl)-amin, von denen Tris-(2,4-dibromphenyl)-amin und Tris-(2,4-dichlorphenyl)-amin bevorzugt sind.

Dem Elektrolyten werden die in der organischen Elektrochemie üblichen Leitsalze, wie Salze der Tetrafluorbor-säure, Salze von Alkyl- oder Arylsulfonsäuren oder Salze von Alkylschwefelsäuren sowie Salze der Perchlorsäure zugesetzt. Weiterhin kommen Alkoholate, wie NaOCH_3 und KOCH_3 , in Betracht.

Zur Erhöhung der Löslichkeit des Elektronenüberträgers können dem Elektrolyten Kolösungsmittel zugesetzt werden. Als Kolösungsmittel kommen z. B. Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan oder Nitrile, wie Acetonitril in Betracht. Die Kolösungsmittel werden dem Alkohol z. B. in Mengen bis zu 60 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Alkanol zugegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt keine besonderen Elektrolysezelle, bevorzugt wird eine ungeteilte Durchflußzelle eingesetzt. Als Anoden können alle an sich üblichen Anodenmaterialien verwendet werden, die unter den Elektrolysebedingungen stabil sind, wie Edelmetalle, z. B. Gold oder Platin. Bevorzugt verwendet man Graphit. Als Kathodenmaterial kommen u. a. Graphit, Eisen, Stahl, Nickel oder auch Edelmetalle, wie Platin, in Betracht.

Der bei der Elektrooxidation eingesetzte Elektrolyt hat beispielsweise folgende Zusammensetzung:

- 1 bis 70 Gew.% Ausgangsverbindung der Formel II
- 30 bis 96 Gew.% Alkanol mit oder ohne Kolösungsmittel
- 0,3 bis 5 Gew.% Triarylaminverbindungen der Formel III
- 0,3 bis 4 Gew.% Leitsalz

Man elektrolysiert bei Stromdichten von 0,25 bis 10 A/dm², vorteilhaft von 0,5 bis 5 A/dm², bevorzugt bei 1,0 bis 4 A/dm². Die Ladungsmenge beträgt 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 F pro Mol Ausgangsstoff.

Die Elektrolysetemperaturen sind nach oben hin durch den Siedepunkt des Alkanols bzw. des Kolösungsmittels begrenzt. Zweckmäßigerweise elektrolysiert man bei Temperaturen bis 5°C unterhalb des Siedepunktes des Elektrolyten. Bei Verwendung von Methanol wird z.B. bei Temperaturen bis 60°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C, elektrolysiert. Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Die Aufarbeitung der Elektrolyseausträge nimmt man nach an sich bekannten Methoden vor. Zweckmäßigerweise wird der Elektrolyseaustrag destillativ aufgearbeitet. Überschüssiges Alkanol und evtl. eingesetztes Kolösungsmittel werden zunächst abdestilliert, Leitsalz und Triarylaminverbindung werden abfiltriert und die Methoxiacetaldehyddialkylacetale werden gereinigt, z. B. durch Destillation. Alkanol, Kolösungsmittel, Leitsalz und Triarylaminverbindung sowie nicht umgesetzte Verbindungen der Formel II können zur Elektrolyse zurückgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Methoxiacetaldehyddialkylacetale sind wertvolle Zwischenprodukte für die Synthese von Arzneimitteln insbesondere von Sulfonamiden.

Beispiel 1

Elektrosynthese von Methoxiacetaldehyddimethylacetal

Apparatur: Ungeteilte Zelle mit 6 Elektroden, bipolare Elektrodenanordnung, Elektrodenabstände: 0,5 mm, Anoden und Kathoden: Graphit.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

- 1225 g (13,61 Mol) 1,2-Dimethoxyethan
- 12,3 g Natriumbenzolsulfonat
- 12,3 g Natriummethylat
- 12,3 g Tris(2,4-dibromphenyl)amin
- 1188 g Methanol

Stromdichte: 3,3 A/dm²

Temperatur: 27 bis 28°C

Elektrolyse mit 2,2 F/Mol 1,2-Dimethoxyethan

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse mit 200 l/h über einen Wärmetauscher durch die Zelle
 5 gepumpt. Der Elektrolyseausatz wird gaschromatographisch untersucht. Hiernach erhält man neben 938 g
 unumgesetzten 1,2-Dimethoxyethan 269 g $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ und 61 g $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$.

Hieraus errechnen sich:

Umsatz 1,2-Dimethoxyethan: 23,4 %

Selektivität $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$: 70,3 %

10 Selektivität $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$: 15,9 %

Beispiel 2 (Vergleichsversuch)

15 Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, wobei man jedoch ohne Zusatz von Tris-(2,4-
 dibromphenyl)-amin arbeitet. Dabei werden folgende Ergebnisse erhalten:

Umsatz 1,2-Dimethoxyethan: 28,4 %

Selektivität $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$: 43,8 %

Selektivität $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$: 42,2 %

20

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen der Formel

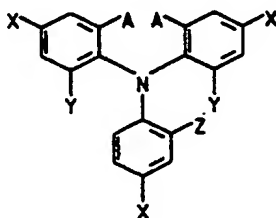
25 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR})_2$ I

durch Elektrooxidation von Verbindungen der Formel

$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OR}$ II,

in Gegenwart eines Alkanols der Formel ROH , wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,
 dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrooxidation in Gegenwart einer Triarylaminverbindung der

30 Formel



III.

35

40

in der beide A entweder Wasserstoffatome oder zusammen eine Einfachbindung, X ein Halogenatom oder
 einen H_3COC -, NO_2 - oder NC -Rest, Y ein Wasserstoffatom, einen NO_2 - oder CH_3COC -Rest oder ein Haloge-
 natom und Z ein Wasserstoffatom, einen NO_2 -Rest oder ein Halogenatom bedeuten, durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung II 1,2-Dimethoxyethan
 45 verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkanol Methanol verwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Triarylaminverbin-
 dung Tris-(2,4-dibromphenyl)-amin oder Tris-(2,4-dichlorphenyl)-amin verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Elektrolyten verwendet, der
 50 einen Gehalt an Ausgangsverbindung der Formel II von 1 bis 70 Gew.%, an Alkanol, mit oder ohne
 Lösungsmittel, von 30 bis 96 Gew.%, an Triarylamin der Formel III von 0,3 bis 5 Gew.% und an Leitsalz
 von 0,3 bis 4 Gew.% aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Stromdichten von 0,25 bis 10
 A/dm² und mit einer Ladungsmenge von 1 bis 10 F pro Mol Ausgangsstoff der Formel II elektrolysiert.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 88103423.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP - A2 - 0 152 801 (BASF) * Ansprüche 1,7 * --	1,5	C 25 B 3/02 //C 07 C 43/315 C 07 C 87/60
D,A	DE - A1 - 3 000 243 (HOECHST) * Ansprüche 1,3 * --	1,3	
D,A	US - A - 4 612 092 (DEGNER et al.) * Ansprüche 1,2,3 * ----	1,4,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 13-06-1988	Prüfer LUX
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			